

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
18. Oktober 2001 (18.10.2001)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**WO 01/77235 A1**

- (51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: C09D 5/32, 20, 64739 Höchst (DE). HECHLER, Wolfgang [DE/DE]; Friedhofstrasse 16, 64686 Lautertal (DE).  
C08K 9/02, C03C 17/34
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP01/03159 (74) Gemeinsamer Vertreter: MERCK PATENT GMBH; Frankfurter Strasse 250, 64293 Darmstadt (DE).
- (22) Internationales Anmeldedatum: 20. März 2001 (20.03.2001) (81) Bestimmungsstaaten (*national*): AE, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.
- (25) Einreichungssprache: Deutsch
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch
- (30) Angaben zur Priorität:  
100 17 960.6 11. April 2000 (11.04.2000) DE  
100 18 904.0 14. April 2000 (14.04.2000) DE
- (84) Bestimmungsstaaten (*regional*): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- (71) Anmelder (*für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US*): MERCK PATENT GMBH [DE/DE]; Frankfurter Strasse 250, 64293 Darmstadt (DE).
- (72) Erfinder; und
- (75) Erfinder/Anmelder (*nur für US*): STEUDEL, Elke [DE/DE]; Elsa-Brandström-Weg 60, 64289 Darmstadt (DE). BRÜCKNER, Hans-Dieter [DE/DE]; Siemensstrasse 10, 64289 Darmstadt (DE). PFAFF, Gerhard [DE/DE]; Trautenauer Strasse 41, 64839 Münster (DE). REYNDERS, Peter [DE/DE]; Bessunger Strasse 190A, 64347 Griesheim (DE). SCHMIDT, Christoph [DE/DE]; Taunusstrasse 35A, 65830 Kriftel (DE). BRABÄNDER, Carsten [DE/DE]; Darmstädter Strasse
- Veröffentlicht:**  
— mit internationalem Recherchenbericht  
— vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eintreffen
- Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes, und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: TRANSPARENT MEDIUM HAVING ANGLE-SELECTIVE TRANSMISSION OR REFLECTION PROPERTIES AND/OR ABSORPTION PROPERTIES

(54) Bezeichnung: TRANSPARENTES MEDIUM MIT WINKELSELEKTIVEN TRANSMISSIONS- BZW. REFLEXIONSEIGENSCHAFTEN UND/ODER ABSORPTIONSEIGENSCHAFTEN

(57) Abstract: The invention relates to a transparent medium that contains multilayer pigments having angle-selective reflection or transmission properties and/or absorption properties, and to the use thereof, in particular, in transparent heat insulating (THI) systems.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft ein transparentes Medium enthaltend Mehrschichtpigmente mit winkelselektiven Reflexions- bzw. Transmissionseigenschaften und/oder Absorptionseigenschaften sowie deren Verwendung, insbesondere in transparenten Wärmedämm-Systemen (TWD).



WO 01/77235 A1

**Transparentes Medium mit winkelselektiven Transmissions- bzw.  
Reflexionseigenschaften und/oder Absorptionseigenschaften**

5 Die Erfindung betrifft den Einsatz von Mehrschichtpigmenten in transparenten Medien, die sich dadurch auszeichnen, daß sie winkelselektive Transmissions- bzw. Reflexionseigenschaften und/oder Absorptionseigenschaften aufweisen.

10 Die Sonne ist eine unerschöpfliche umweltfreundliche Energiequelle, die uns ein Potential an Energie zur Heizung von Gebäuden zur Verfügung stellt. Insgesamt wird viermal mehr Energie auf ein Gebäude gestrahlt als im Inneren an Heizenergie verbraucht wird.

15 Die transparente Wärmedämmung (TWD) ist eine Technologie zur solaren Raumheizung. Hierbei handelt es sich um Materialien, die eine niedrige Wärmeleitfähigkeit mit einem hohen Transmissionsgrad für Solarstrahlung verbinden. Bei einer transparent wärmegeämmten Außenwand befindet sich ein TWD-Element vor einer massiven Wand, auf die eine schwarze oder farbige Absorberschicht aufgebracht ist. Durch dieses System wird  
20 die einfallende Sonnenenergie von der Außenseite einer Fassade durch ein Glasröhrchensystem gelenkt, auf den Mauerbildner gebracht und in Wärme umgewandelt. Die zur Zeit eingesetzten TWD-Systeme liefern zwar eine gute Wärmedämmung und auch Energiegewinnung im Winter, führen jedoch aufgrund ihrer Funktionsweise im Sommer zu Überhitzungen der Mauer und zu unangenehmen Innenwandtemperaturen, sofern  
25 keine mechanischen Abschattungssysteme, wie z. B., Rollos, Jalousien, Lamellen, Ablüfter, etc., zur Verfügung stehen. Die zur Absorption der Energie erforderlichen schwarzen Absorberschichten stellen zudem eine dekorative Einschränkung bei der Gestaltung von Fassaden dar.

30 Durch Anbringen transparenter Wärmedämmmodule an Südfassaden kann Sonnenenergie verstärkt in ein Gebäude eingetragen und zur Aufwärmung genutzt werden. Im Winter wird dieser Effekt sehr geschätzt, im Sommer führt zusätzlich eingebrachte Wärme zur Überhitzung der Gebäude.

35

Die auf eine Gebäudefassade auftreffende Sonnenstrahlung ändert ihren Einfallswinkel abhängig von der Tageszeit und von der Jahreszeit (Winter/Sommer). Im Winter beträgt der Einfallswinkel auf eine südorientierte Fassade bei höchstem Sonnenstand (12.00 Uhr) ca. 12 °, im Sommer dagegen ca. 68 ° in Deutschland (abhängig vom Breitengrad).

Aus der DE-A-195 01 114 ist ein Verfahren bekannt, das die im Winter vorhandene direkte und diffuse Sonneneinstrahlung durch einfache Maßnahmen positiv in die Wärmebilanz eines Hauses einbezieht. Im Stand der Technik wird ein Anstrichstoff beschrieben, der im sichtbaren Bereich des elektromagnetischen Spektrums reflektierend und im nahen Infrarotbereich mit Hilfe eines Pigmentgemisches absorbierend eingestellt werden kann. Im Gegensatz zu der vorliegenden Erfindung wirkt sich in der DE-A-195 01 114 nur die im Winter vorhandene Sonneneinstrahlung positiv in der Wärmebilanz eines Hauses aus. Nachteilig hierbei ist jedoch, daß durch die in Frühjahr, Sommer und Herbst viel intensivere Sonneneinstrahlung eine Überhitzung des Hauses auftreten kann, der nur durch Ablüften zu begegnen ist.

Das aus der DE 197 56 037 A1 bekannte pigmentierte transparente Medium hat dieses Problem gelöst, indem es nicht nur die Sonneneinstrahlung im Winter nutzt, sondern auch Gebäude vor der sommerlichen Überhitzung schützt. Zur Vermeidung einer Überhitzung von Gebäuden und Räumen werden hierzu winkelselektiv transmittierende Pigmente, wie z.B. Perlglanzpigmente, eingesetzt. Dabei wird die Sonnenstrahlung im Wellenlängenbereich von 0,25-2,5 µm durch eine pigmentierte Fläche im Sommer bei hohem Sonnenstand weniger stark transmittiert als bei flachem Sonnenstand in den Wintermonaten. Die Transmissionseigenschaften der Perlglanzpigmente werden dabei durch Brechzahl und Absorptionseigenschaften der Beschichtungsmaterialien, die Schichtdicken und die Schichtabfolge bestimmt.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es die Effizienz der winkelselektiven Verschattung der TWD deutlich zu erhöhen.

Mehrschichtpigmente finden nicht nur durch ihre Farbgebung Interesse, sondern gelangen zunehmend in funktionellen Bereichen zum Einsatz. Mehrschichtpigmente zeigen im sichtbaren Wellenlängenbereich selektive Reflexion bzw. Transmission, Eigenschaften, die für den Farbeindruck verantwortlich sind. Diese wellenlängenabhängige Reflexion bzw. Transmission läßt sich auf den nahen Infrarotbereich ausdehnen und wird zum Teil bei Agrarfolien genutzt. Zum anderen zeigen Mehrschichtpigmente abhängig vom Einfallswinkel der auftreffenden Strahlung unterschiedliche Reflexion bzw. Transmission und Absorption. Ein völlig neuer funktioneller Einsatzbereich für Mehrschichtpigmente sollte somit im Bausektor bei der Fassadengestaltung zu finden sein.

Die Winkelabhängigkeit der optischen Eigenschaften kann durch geeignete Wahl und Kombination von Beschichtungsmaterialien unterschiedlicher Brechzahlen verstärkt werden. Idealerweise fallen die Wellenlängen der maximalen Transmission der Pigmente und der maximalen solaren Energie bei senkrechter Sonneneinstrahlung zusammen, bei flachem Einfall, also für Winkel größer  $60^\circ$  vom Lot, sind die Maxima deutlich gegeneinander verschoben. Das Verhältnis der Transmissionsgrade bei  $0^\circ$  und  $60^\circ$  Einfallswinkel kann dadurch von 0,6 für herkömmliche Perlglanzpigmente auf 0,1 für ideale Mehrschichtpigmente reduziert werden.

Überraschenderweise wurde nun gefunden, daß bei Verwendung von Mehrschichtpigmenten (Multilayer-Pigments) ein erheblich größerer Verschattungseffekt als bei herkömmlichen Perlglanzpigmenten erzielt werden kann. Durch geeignete Kombination mehrerer Schichten kann das winkelabhängige Transmissionsverhalten der Pigmente verstärkt und den Anforderungen der jeweiligen Fassade angepaßt werden. Durch die Verwendung von Mehrschichtpigmenten kann das Verhältnis der solaren Transmission Winter/Sommer von 0,5 - 0,85 für herkömmliche Perlglanzpigmente auf 0,1 - 0,6 für Mehrschichtpigmente reduziert werden.

Bei entsprechender Applikation dieser Mehrschichtpigmente auf eine Fassade kann im Winter eine Transmission der Sonnenstrahlung, d. h. Erwärmung der Fassade, im Sommer dagegen eine Reflexion/Absorption der Sonnenstrahlung, d. h. Verschattung der Fassade, erreicht werden.

Gegenstand der Erfindung sind somit transparente Medien enthaltend Mehrschichtpigmente auf Basis plättchenförmiger Substrate mit winkelselektiven Reflexions- bzw. Transmissionseigenschaften und/oder Absorptionseigenschaften, dadurch gekennzeichnet, daß das Verhältnis aus dem  
5 solaren Transmissionsgrad im Sommer (Einfallswinkel der Sonnenstrahlung 55 bis 70 °) und dem solaren Transmissionsgrad im Winter (Einfallswinkel der Sonnenstrahlung 5 bis 20 °) im Bereich von 0,1 - 0,6 liegt.

Die winkelselektiven Eigenschaften der Mehrschichtpigmente in den  
10 transparenten Medien konzentrieren sich auf den Spektralbereich der Sonnenstrahlung, d. h., 0,25 bis 2,5 µm. In diesem Wellenlängenbereich kann der gerichtet-hemisphärische Transmissions- und Reflexionsgrad z. B. an Glasträgern, auf denen die funktionellen Pigmente appliziert sind, gemessen werden. Aus diesen gemessenen gerichtet-hemisphärischen  
15 Transmission- und Reflexionsgraden lassen sich durch Wichten mit dem solaren Spektrum bzw. der Hellempfindlichkeit des menschlichen Auges solare bzw. visuelle Transmissions- und Reflexionsgrade gemäß DIN 67507 berechnen.

20 In der vorliegenden Erfindung kommen alle dem Fachmann bekannten Mehrschichtpigmente in Frage, die winkelselektive Reflexions- bzw. Transmissionseigenschaften und Absorptionseigenschaften aufweisen und deren Verhältnis aus dem solaren Transmissionsgrad im Sommer (Einfallswinkel der Sonnenstrahlung 55 bis 70 °) und dem solaren Transmissionsgrad im Winter (Einfallswinkel der Sonnenstrahlung 5 bis 20 °) im  
25 Bereich von 0,1 bis 0,6 liegt, vorzugsweise kleiner 0,5, insbesondere von 0,3 bis 0,5, liegt.

Zur Unterstützung der winkelselektiven Transmissions- bzw. Reflexionseigenschaften und/oder Absorptionseigenschaften der funktionellen  
30 Mehrschichtpigmente empfiehlt es sich die plättchenförmigen Pigmente auf einen strukturierten Untergrund aufzubringen oder in ein strukturbildendes Medium einzubringen, die wiederum die Orientierung der Plättchen vorgeben. Bei entsprechender Ausrichtung der Pigmentplättchen  
35 wird der winkelselektive Effekt wirkungsvoll verstärkt. Die Strukturierung läßt sich beispielsweise erreichen, indem das pigmentierte transparente

Medium auf eine Prägefolie aufgebracht wird oder das transparente Medium selbst geprägt wird, oder, indem dem transparenten Medium strukturbildende Zusätze beigemischt werden.

- 5 Die winkelselektiven Eigenschaften der funktionellen Pigmente kommen im transparenten Medium wie einer Glasfritte bzw. eines Siebdruckmediums nur zum Ausdruck, wenn das Pigment in Mengen von 5 bis 70 Gew.%, vorzugsweise 10 bis 50 Gew.%, insbesondere 30 bis 40 Gew.%, eingesetzt wird. Die Einsatzkonzentration ist allerdings abhängig vom verwendeten transparentem Medium. Bei Wasserlack- und Lacksystemen liegt  
10 die Einsatzkonzentration bezogen auf den Lack vorzugsweise bei 1 bis 20 Gew.%, insbesondere bei 3 bis 15 Gew.%.

- Die Mehrschichtpigmente werden in ein transparentes Medium eingearbeitet und anschließend auf einen transparenten Träger aufgebracht, oder in ein transparentes Medium, wie z.B. Kunststoff, eingearbeitet. Zur Verstärkung des winkelabhängigen Effektes kann der Untergrund oder die pigmentierte Schicht geprägt sein oder werden. Die so erhaltenen Verschattungsmodule werden an Fassaden, die TWD-Module tragen können,  
15  
20 angebracht.

- Die beispielsweise aus den deutschen Offenlegungsschriften DE 196 18 563, DE 196 18 566, DE 196 18 569, DE 197 07 805, DE 197 07 806, DE 197 46 067 bekannten Mehrschichtpigmente basieren  
25 auf einer plättchenförmigen, transparenten, farbigen oder farblosen Matrix, bestehend beispielsweise aus Glimmer (synthetisch oder natürlich),  $\text{SiO}_2$ -, Glas-,  $\text{TiO}_2$ -, Graphit-,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Plättchen und besitzen in der Regel eine Dicke zwischen 0,3 und 5  $\mu\text{m}$ , insbesondere zwischen 0,4 und 2,0  $\mu\text{m}$ . Die Ausdehnung in den beiden anderen Dimensionen beträgt üblicherweise  
30 zwischen 1 und 250  $\mu\text{m}$ , vorzugsweise zwischen 2 und 100  $\mu\text{m}$ , und insbesondere zwischen 5 und 40  $\mu\text{m}$ . Die Mehrschichtpigmente bestehen aus der Matrix (Substrat) beschichtet mit farbigen oder farblosen Metalloxiden (mindestens 2), seltenen Erdmetallsulfiden, wie z.B.  $\text{Ce}_2\text{S}_3$ , Oxysulfiden, Metallsulfiden. Die Beschichtung der Substratplättchen mit mehreren  
35 Schichten erfolgt so, daß ein Schichtaufbau bestehend aus alternierenden hoch- und niedrigbrechenden Schichten entsteht. Vorzugsweise enthalten

die Mehrschichtpigmente 2, 3, 4, 5, 6 oder 7 Schichten, insbesondere 3, 4 oder 5 Schichten. Geeignete hochbrechende Metalloxide sind beispielsweise Titandioxid, Zirkonoxid, Zinkoxid, Ceroxid, Eisenoxide ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), Eisen-Titan-Oxide (Eisentitanate) und/oder Chromoxid,  $\text{BiOCl}$ ,  $\text{FeO}(\text{OH})$ , Spinelle, Titanate, Aluminate, Chromate, Wolframbronzen, Zinnoxide (auch dotiert), Nitride, z.B.  $\text{TiN}$ , insbesondere  $\text{TiO}_2$  und/oder  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Bei den dotierten Zinnoxiden handelt es sich vorzugsweise um Zinnoxid, das mit Antimon, Fluor und/oder Phosphor in Mengen in 0,5 bis 15 Gew.% bezogen auf dotiertes Sn versehen ist. Insbesondere bevorzugt ist  $(\text{Sn}, \text{Sb})\text{O}_2$ . Als niedrigbrechende Metalloxide kommen  $\text{SiO}_2$  und  $\text{Al}_2\text{O}_3$  zum Einsatz. Weiterhin geeignet sind  $\text{MgF}_2$ , organische Polymere (z.B. Acrylate),  $\text{B}_2\text{O}_3$ , Zeolithe oder Borosilikate. Die Beschichtung der Substratplättchen kann z.B. erfolgen wie in der WO 93/08237 (naßchemische Beschichtung) oder DE-OS-196 14 637 (CVD-Verfahren) beschrieben.

Gegebenenfalls kann ein transparentes Substrat eine optische Funktion des Mehrschichtsystems übernehmen, insbesondere wenn es sich bei dem Substrat um  $\text{SiO}_2$  oder  $\text{Al}_2\text{O}_3$  handelt.

Bevorzugte Mehrschichtpigmente besitzen folgenden Schichtaufbau:

- Substrat +  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  +  $\text{SiO}_2$  +  $\text{Fe}_2\text{O}_3$
- Substrat +  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  +  $\text{SiO}_2$  +  $\text{TiO}_2$
- Substrat +  $\text{TiO}_2$  +  $\text{SiO}_2$  +  $\text{Fe}_2\text{O}_3$
- Substrat +  $\text{TiO}_2$  +  $\text{SiO}_2$  +  $\text{TiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$
- Substrat +  $\text{TiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$  +  $\text{SiO}_2$  +  $\text{TiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$
- Substrat +  $\text{TiO}_2$  +  $\text{SiO}_2$  +  $\text{Cr}_2\text{O}_3$
- Substrat +  $\text{TiO}_2$  +  $\text{SiO}_2$  +  $\text{TiO}_2$
- Substrat +  $\text{TiO}_2$  +  $\text{SiO}_2$  +  $\text{TiO}_2$  +  $\text{SiO}_2$
- Substrat +  $\text{TiO}_2$  +  $\text{TiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$  +  $\text{SiO}_2$  +  $\text{TiO}_2$  +  $\text{TiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$
- Substrat +  $(\text{Sn}, \text{Sb})\text{O}_2$  +  $\text{TiO}_2$
- Substrat +  $(\text{Sn}, \text{Sb})\text{O}_2$  +  $\text{SiO}_2$
- Substrat +  $\text{SnO}_2$  + Ag +  $\text{NiCrO}_x$  +  $\text{SnO}_2$
- Substrat +  $\text{TiO}_2$  + ZnO + Ag +  $\text{NiCrO}_x$  +  $\text{Si}_3\text{N}_4$
- Substrat +  $\text{TiO}_2$  +  $\text{SiO}_2$  +  $\text{TiO}_2$  +  $\text{FeTiO}_3$
- Substrat +  $\text{TiO}_2$  +  $\text{SiO}_2$  +  $\text{FeTiO}_3$
- Substrat +  $\text{TiO}_2$  +  $\text{FeTiO}_3$  +  $\text{SiO}_2$  +  $\text{TiO}_2$  +  $\text{FeTiO}_3$

Substrat +  $\text{TiO}_2$  +  $\text{FeTiO}_3$  +  $\text{SiO}_2$  +  $\text{FeTiO}_3$

5 Anstelle der äußeren Metalloxidschicht kann auch eine semitransparente Schicht eines Metalls verwendet werden. Geeignete Metalle dafür sind beispielsweise Cr, Ti, Mo, W, Al, Cu, Ag, Au oder Ni.

10 Zur Erzielung spezieller Farbeffekte können in die hoch- bzw. niedrigbrechenden Schichten zusätzlich noch feinteilige Partikel im Nanometergrößenbereich eingebracht werden. Als geeignet dafür erweisen sich beispielsweise feinteiliges  $\text{TiO}_2$  oder feinteiliger Kohlenstoff (Ruß) mit Teilchengrößen im Bereich von 10-250 nm. Durch die lichtstreuenden Eigenschaften derartiger Partikel kann gezielt auf Glanz und Deckvermögen Einfluß genommen werden.

15 Die Mehrschichtpigmente können auch zur Verbesserung der Licht-, Wetter- und chemischen Stabilität oder zur Erhöhung der Kompatibilität in unterschiedliche Medien noch mit einer Schutzschicht versehen sein. Als Nachbeschichtungen bzw. Nachbehandlungen kommen beispielsweise die in den DE 22 15 191, DE 31 51 354, DE 32 35 017 oder DE 33 34 598  
20 beschriebenen Verfahren in Frage. Die zusätzlich aufgetragenen Stoffe machen nur etwa 0,1 bis 5 Gew.%, vorzugsweise 0,5 bis 3,0 Gew.%, des Mehrschichtpigments aus.

25 Das erfindungsgemäße transparente Medium kann auch ein Gemisch von unterschiedlichen Mehrschichtpigmenten enthalten, da vielfach durch die Verwendung von mindestens zwei verschiedenen Pigmenten besondere Effekte erzielt werden können. Die Pigmente sind dann in jedem Verhältnis mischbar, der Gesamtgehalt aller funktionellen Pigmente im transparenten Medium sollte allerdings 70 Gew.% nicht überschreiten.

30 Es versteht sich von selbst, daß die Mehrschichtpigmente auch vorteilhaft in Abmischung mit organischen Farbstoffen, anorganischen Pigmenten oder anderen Pigmenten, wie z. B. transparenten und deckenden Weiß-, Bunt- und Schwarzpigmenten sowie mit plättchenförmigen Eisenoxiden,  
35 organischen Pigmenten und herkömmlichen transparenten, bunten und schwarzen Glanzpigmenten auf der Basis von metalloxidbeschichteten



Glimmer-,  $\text{SiO}_2$ -,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -, Glasplättchen, etc. verwendet werden können. Die Mehrschichtpigmente können in jedem Verhältnis mit den handelsüblichen Pigmenten und Füllstoffen gemischt werden.

- 5 Geeignete transparente Medien sind insbesondere Glas, Lacke, Wasserlacke, Kunststoffe, insbesondere Kunststoffolien. Vorzugsweise ist das transparente Medium Glas oder ein transparentes Polymer.

- 10 Als Bindemittel werden übliche Lackbindemittel, wie z.B. Polyurethan-Acrylat-Harze, Acrylat-Melamin-Harze, Alkydharze, Polyesterharze und Epoxidharze, Kohlenwasserstoffharze, Nitrocellulose, Nitrocellulose-Derivate, Celluloseacetopropinat, -butyrat, Ketonharze, Aldehydharze, Polyvinylbutyral,  $\alpha$ -Methylstyrol-Acrylnitril-Copolymere, Polyesterimid, Acrylatharz auf der Basis von Acrylsäurebutylester, Polyacrylsäureester, 15 insbesondere Polyacrylsäurebutylester, eine wäßrige Dispersion auf Polyethylenbasis, eine wäßrige Dispersion auf Polyethylenoxidatbasis, eine wäßrige Dispersion auf der Basis von Ethylen-Acrylsäure-Copolymeren, eine wäßrige Dispersion auf Methacrylatbasis, auf Acrylat/Styrol-Basis, ein Vinylpyrrolidon-Vinylacetat-Copolymeres, oder aber eine 20 Mischung der genannten Dispersionen und Bindemittel, eingesetzt.

- Die Formulierung wird in der Regel hergestellt, indem man ein oder mehrere Mehrschichtpigmente vorgelegt und mit dem Bindemittel und eventuellen nicht deckenden Zusätzen homogen vermischt. Der pigmentierte Lack kann anschließend z. B. auf Glasplatten, Aluminium- oder 25 Stahlbleche z.B. durch Tauchen, Pinseln, Rakeln, Drucken, Spritzen, etc., appliziert werden.

- Der pigmentierte Lack wird anschließend in Abhängigkeit vom Lacksystem 30 bei Temperaturen von 100-800 °C eingebrannt. Bei Wasserlacksystemen findet der Einbrennprozeß vorzugsweise bei Temperaturen von 100 - 250 °C statt.

- Weiterhin kann auch das funktionelle Pigment bzw. Pigmentgemisch in 35 trockener Form auf einen Träger, z. B. einen thermoplastischen Kunststoff,

aufgebracht werden. Der Träger wird dann aufgeschmolzen und das Pigment verteilt sich homogen im transparenten Medium.

5 Als transparentes Medium kommen alle dem Fachmann bekannten thermoplastischen Kunststoffe, wie sie z. B. im Ullmann, Bd. 15, S. 457 ff., Verlag VCH beschrieben werden in Frage. Geeignete Kunststoffe sind z.B. Polyethylen, Polypropylen, Polyamide, Polyester, Polyesterester, Polyetherester, Polyphenylenether, Polyacetal, Polybutylenterephthalat, Polymethylmethacrylat, Polyvinylacetal, Polystyrol, Polyurethane, Acrylnitril-  
10 Butadien-Styrol (ABS), Acrylnitril-Styrol-Acrylester (ASA), Polycarbonat, Polyethersulfone, Polyetherketone sowie deren Copolymere und/oder Mischungen.

15 Die Einarbeitung der Mehrschichtpigmente in den Kunststoff erfolgt, indem das Kunststoffgranulat mit dem Pigment gemischt und dann unter Wärmeeinwirkung verformt wird. Die Herstellung der Kunststoffgranulat/-Pigment-Mischung erfolgt in der Regel so, daß in einem geeigneten Mischer das Kunststoffgranulat vorgelegt, mit eventuellen Zusätzen benetzt und danach das Pigment zugesetzt und untergemischt wird. Die Pigmentierung  
20 des Kunststoffs erfolgt in der Regel über ein Farbkonzentrat (Masterbatch) oder Compound. Die so erhaltene Mischung kann dann direkt in einem Extruder oder einer Spritzgießmaschine verarbeitet werden. Die bei der Verarbeitung gebildeten Formkörper, wie z. B. Kunststoffplatten, zeigen eine sehr homogene Verteilung des Pigments.

25 Weiterhin können die Pigmente in Glas oder Keramiken eingebracht werden. In diesem Fall werden die Mehrschichtpigmente schonend mit den Glas- bzw. Keramikfritten gemischt, das Pulvergemisch auf einen Träger aufgebracht und 5 bis 60 min., vorzugsweise 5 bis 30 min., insbesondere  
30 für 5-20 min, bei Temperaturen von 150-1100 °C, vorzugsweise bei 400-850 °C, gebrannt.

Das erfindungsgemäße Medium kann auf beliebige Substratmaterialien, beispielsweise Metallen wie z.B. Eisen, Stahl, Aluminium, Kupfer, Bronze,  
35 Messing sowie Metallfolien, aber auch metallüberzogenen Oberflächen von Glas, Keramik, Beton, Verpackungsmaterialien, Folien oder auf

anderen Materialien zu abschattenden und gleichzeitig dekorativen Zwecken aufgebracht werden. Der Einsatz funktioneller Mehrschichtpigmente hat sich insbesondere im Bereich der sogenannten transparenten Wärmedämmung (TWD) von Gebäudefassaden als äußerst effektiv erwiesen.

Gegenstand der Erfindung sind ebenfalls TWD-Systeme, die farbige Absorberschichten in Kombination mit winkelselektiv verschattenden Glasbeschichtungen enthalten.

Den erfindungsgemäßen transparenten Medien kommt insbesondere durch ihren Einsatz in der transparenten Wärmedämmung (TWD) eine erhebliche wirtschaftliche Bedeutung hinsichtlich der Energieeinsparung und damit Ressourcenschonung zu.

Die nachfolgenden Beispiele sollen die Erfindung erläutern, ohne sie zu begrenzen.

#### Beispiele

##### Beispiel 1

33 % Timiron® Splendid Red (Mehrschichtpigment auf Basis von Glimmerplättchen beschichtet mit  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{SiO}_2$  und  $\text{TiO}_2$  der Fa. Merck KGaA, Deutschland) in Cerdec Fritte-10049 (Glaspulver der Fa. Cerdec, Deutschland) nach dem Einbrennen

##### Farbenrezept:

10 g	Cerdec-Fritte 10049 / Siebdruckmedium 80683 (Bindemittel aus Hydroxypropylcelluloseether in 2-Ethoxyethanol und Ethanol) der Fa. Cerdec, Gewichtsverhältnis 1:1, Kugelmühle gemahlen
2,5 g	Timiron® Splendid Red (Mehrschichtpigment der Fa. Merck KGaA)
20 g	Siebdruckmedium 80683 aufgedruckt mit 51T Siebgewebe, gebrannt bei 700 °C/10 min

Beispiel 2

5 33 % Timiron® Splendid Blue (Mehrschichtpigment auf Basis von  
Glimmerplättchen mit  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{SiO}_2$  und  $\text{TiO}_2$ , der Fa. Merck KGaA) in Cerdec  
Fritte-10049 nach dem Einbrennen

Farbenrezept:

10 g Cerdec-Fritte 10049 / Siebdruckmedium 80683, Gewichtsverhält-  
nis 1:1, Kugelmühle gemahlen  
10 2,5 g Timiron® Splendid Blue (Mehrschichtpigment der Fa. Merck KGaA)  
20 g Siebdruckmedium 80683 Aufgedruckt mit 51T Siebgewebe,  
gebrannt bei 700 °C/10 min

15 Beispiel 3

33 % Timiron® Splendid Red / Timiron® Splendid Blue (Mehrschicht-  
pigmente der Fa. Merck KGaA, Verhältnis 3:1) in Cerdec Fritte-10049 nach  
dem Einbrennen

20

Farbenrezept:

10 g Cerdec-Fritte 10049 / Siebdruckmedium 80683, Gewichtsverhält-  
nis 1:1, Kugelmühle gemahlen  
2,5 g Timiron® Splendid Red / Timiron® Splendid Blue (Mehrschichtpig-  
25 mente der Fa. Merck KGaA), Verhältnis 3:1  
20 g Siebdruckmedium 80683 aufgedruckt mit 51T Siebgewebe,  
gebrannt bei 700 °C/10 min

30 Beispiel 4

25 %  $\text{SiO}_2$ -Plättchen der Teilchengröße 5-40  $\mu\text{m}$  beschichtet mit  
(Sn,Sb) $\text{O}_2$  und nachfolgend mit  $\text{TiO}_2$  in Cerdec Fritte-10049 nach dem  
Einbrennen

35

Farbenrezept:

- 15 g Cerdec Fritte-10049 / Siebdruckmedium 80683, Gewichtsverhältnis 1:1, Kugelmühle gemahlen
- 5 2,5 g  $\text{SiO}_2$ -Plättchen der Teilchengröße 5-40  $\mu\text{m}$  beschichtet mit  $(\text{Sn}, \text{Sb})\text{O}_2$  und nachfolgend mit  $\text{TiO}_2$
- 30 g Siebdruckmedium 80683 aufgedruckt mit 51T Siebgewebe, gebrannt bei 700 °C/10min

10

Beispiel 5

- 25 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Plättchen der Teilchengröße 10 bis 60  $\mu\text{m}$  beschichtet mit  $(\text{Sn}, \text{Sb})\text{O}_2$  und nachfolgend mit  $\text{SiO}_2$  und  $\text{TiO}_2$  in Cerdec Fritte-10049
- 15 nach dem Einbrennen

Farbenrezept:

- 15 g Cerdec Fritte-10049 / Siebdruckmedium 80683, Gewichtsverhältnis 1:1, Kugelmühle gemahlen
- 20 2,5 g  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Plättchen der Teilchengröße 10 bis 60  $\mu\text{m}$  beschichtet mit  $(\text{Sn}, \text{Sb})\text{O}_2$  und nachfolgend mit  $\text{SiO}_2$  und  $\text{TiO}_2$
- 30 g Siebdruckmedium 80683 aufgedruckt mit 51T Siebgewebe, gebrannt bei 700 °C/10 min

25

Vergleichsbeispiel (Einschichtpigment)

- 33 % Iriodin® 219 (Einschichtpigment auf Basis von Glimmerplättchen beschichtet mit  $\text{TiO}_2$  (Rutil) der Fa. Merck KGaA) in Cerdec Fritte-10049
- 30 nach dem Einbrennen

Farbenrezept:

- 35 10 g Cerdec-Fritte 10049 / Siebdruckmedium 80683, Gewichtsverhältnis 1:1, Kugelmühle gemahlen

2,5 g Iriodin® 219 (Einschichtpigment der Fa. Merck KGaA)  
20 g Siebdruckmedium 80683 aufgedruckt mit 51T Siebgewebe,  
gebrannt bei 700 °C/10 min

5 Für Timiron® Splendid Red (Beispiel 1) wird das VIS-Transmissionsmaximum bei Änderung des Einfallswinkels von 8 ° auf 60 ° um 40 ° nm zu kürzeren Wellenlängen verschoben, für Iriodin® 219 beträgt diese Verschiebung lediglich 13 nm.

10 Beispiel 6 (Lacksystem)

90 Gew. % Hydroglasur BG/S farblos (Wasserlack der Fa. Ernst Diegel GmbH)

10 Gew. % Timiron® Splendid Red

15 Lackieren durch Aufsprühen

5 min vortrocknen bei 80 °C

20 min einbrennen bei 180 °C

20

25

30

35

### Patentansprüche

1. Transparentes Medium enthaltend Mehrschichtpigmente auf Basis plättchenförmiger Substrate mit winkelselektiven Reflexions- bzw. Transmissionseigenschaften und/oder Absorptionseigenschaften, dadurch gekennzeichnet, daß das Verhältnis aus dem solaren Transmissionsgrad im Sommer (Einfallswinkel der Sonnenstrahlung 55 bis 70 °) und dem solaren Transmissionsgrad im Winter (Einfallswinkel der Sonnenstrahlung 5 bis 20 °) im Bereich von 10 bis 60 % liegt.
2. Transparentes Medium nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Gehalt an Mehrschichtpigmenten mit winkelselektiven Transmissions- und Reflexionseigenschaften 5 bis 70 Gew.% beträgt.
3. Transparentes Medium nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Mehrschichtpigment folgenden Aufbau besitzt:
  - Substrat + Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + SiO<sub>2</sub> + Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>
  - Substrat + Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + SiO<sub>2</sub> + TiO<sub>2</sub>
  - Substrat + TiO<sub>2</sub> + SiO<sub>2</sub> + Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>
  - Substrat + TiO<sub>2</sub> + SiO<sub>2</sub> + TiO<sub>2</sub>/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>
  - Substrat + TiO<sub>2</sub>/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + SiO<sub>2</sub> + TiO<sub>2</sub>/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>
  - Substrat + TiO<sub>2</sub> + SiO<sub>2</sub> + Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>
  - Substrat + TiO<sub>2</sub> + SiO<sub>2</sub> + TiO<sub>2</sub>
  - Substrat + TiO<sub>2</sub> + SiO<sub>2</sub> + TiO<sub>2</sub> + SiO<sub>2</sub>
  - Substrat + TiO<sub>2</sub> + TiO<sub>2</sub>/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + SiO<sub>2</sub> + TiO<sub>2</sub> + TiO<sub>2</sub>/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>
  - Substrat + (Sn,Sb)O<sub>2</sub> + TiO<sub>2</sub>
  - Substrat + (Sn,Sb)O<sub>2</sub> + SiO<sub>2</sub>
  - Substrat + SnO<sub>2</sub> + Ag + NiCrO<sub>x</sub> + SnO<sub>2</sub>
  - Substrat + TiO<sub>2</sub> + ZnO + Ag + NiCrO<sub>x</sub> + Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>
  - Substrat + TiO<sub>2</sub> + SiO<sub>2</sub> + TiO<sub>2</sub> + FeTiO<sub>3</sub>
  - Substrat + TiO<sub>2</sub> + SiO<sub>2</sub> + FeTiO<sub>3</sub>
  - Substrat + TiO<sub>2</sub> + FeTiO<sub>3</sub> + SiO<sub>2</sub> + TiO<sub>2</sub> + FeTiO<sub>3</sub>
  - Substrat + TiO<sub>2</sub> + FeTiO<sub>3</sub> + SiO<sub>2</sub> + FeTiO<sub>3</sub>

4. Transparenten Medium nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß das Medium ein Lack, ein Wasserlack, ein Kunststoff, eine Keramik- oder Glasfritte ist.
5. 5. Transparentes Medium nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß es nachträglich geprägt bzw. strukturiert wird.
6. Verwendung des transparenten Mediums nach Anspruch 1 zur Beschichtung von Gläsern, Keramiken, z. B. für Module der "Transparenten Wärmedämmung", Aluminiumblechen, Stahlblechen, Prägefolien und zur Fassadengestaltung.
7. 7. Transparente Wärmedämm-Systeme bestehend aus farbigen Absorberschichten in Kombination mit winkelselektiv verschattenden Glasbeschichtungen, dadurch gekennzeichnet, daß das Glas mit einem transparentem Medium nach Anspruch 1 beschichtet ist.



# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internation. Aktenzeichen

PCT/EP 01/03159

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES  
IPK 7 C09D5/32 C08K9/02 C03C17/34

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RESEARCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C09D C08K C03C C09C

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

WPI Data, EPO-Internal

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	DE 198 56 171 A (MERCK PATENT) 24. Juni 1999 (1999-06-24) in der Anmeldung erwähnt Spalte 3, Zeile 8-31; Ansprüche ---	1-7
A	DATABASE WPI Section Ch, Week 199903 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A97, AN 1999-027909 XP002177628 & JP 10 290635 A (DAIO KASEI KK), 4. November 1998 (1998-11-04) Zusammenfassung -----	1

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

\*A\* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

\*E\* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

\*L\* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

\*O\* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

\*P\* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

\*T\* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

\*X\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

\*Y\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

\*G\* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

17. September 2001

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

28/09/2001

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde  
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Girard, Y

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Patentzeichen

PCT/EP 01/03159

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 19856171 A	24-06-1999	DE 19856171 A1	24-06-1999
		BR 9813654 A	03-10-2000
		CN 1282308 T	31-01-2001
		DE 19881907 D2	15-06-2000
		WO 9931023 A1	24-06-1999
		EP 1044174 A1	18-10-2000
<hr/>			
JP 10290635 A	04-11-1998	KEINE	
<hr/>			

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP 01/03159

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C09D5/32 C08K9/02 C03C17/34

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C09D C08K C03C C09C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

WPI Data, EPO-Internal

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DE 198 56 171 A (MERCK PATENT) 24 June 1999 (1999-06-24) cited in the application column 3, line 8-31; claims	1-7
A	DATABASE WPI Section Ch, Week 199903 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A97, AN 1999-027909 XP002177628 & JP 10 290635 A (DAIO KASEI KK), 4 November 1998 (1998-11-04) abstract	1

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

### \* Special categories of cited documents:

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- \*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- \*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- \*&\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

17 September 2001

Date of mailing of the international search report

28/09/2001

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Girard, Y

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 01/03159

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 19856171	A	24-06-1999	DE 19856171 A1	24-06-1999
			BR 9813654 A	03-10-2000
			CN 1282308 T	31-01-2001
			DE 19881907 D2	15-06-2000
			WO 9931023 A1	24-06-1999
			EP 1044174 A1	18-10-2000
<hr/>				
JP 10290635	A	04-11-1998	NONE	
<hr/>				